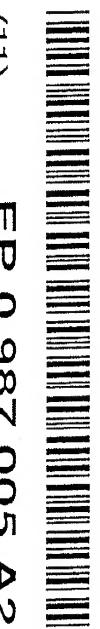


(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(11) EP 0 987 005 A2

(43) Veröffentlichungstag:
22.03.2000 Patentblatt 2000/12

(21) Anmeldenummer: 99116873.3

(22) Anmeldetag: 06.09.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU

MC NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 18.09.1998 DE 19842732

(71) Anmelder:
Beiersdorf Aktiengesellschaft
20245 Hamburg (DE)

(72) Erfinder:

- Gers-Barlag, Heinrich, Dr.
25495 Kummerfeld (DE)
- Müller, Anja
23843 Rümpel (DE)

(54) Emulgatorfreie feindisperse Systeme vom Typ Öl-in-Wasser und Wasser-in-Öl

(57) Pickering-Emulsionen, welche feindisperse Systeme vom Typ Wasser-in-Öl oder Öl-in-Wasser darstellen, enthaltend

- (1) eine Öphase, die mindestens ein Wachs und/oder ein Ölverdickungsmittel enthält,
- (2) eine Wasserphase,
- (3) mindestens einen Typ mikrofeiner Partikel, die
 - a) eine mittlere Partikelgröße von weniger als 200 nm haben, die
 - b) sowohl hydrophile als auch lipophile Eigenschaften zeigen, welche also amphiphilen Charakter besitzen und sowohl in Wasser als auch in Öl dispergierbar sind und die
 - c) gegebenenfalls oberflächlich beschichtet sind,
- (4) mindestens einen Typ nicht-amphiphiler Metall-oxidpigmente und
- (5) höchstens 0,5 Gew.-% eines oder mehrerer Emulgatoren.

EP 0 987 005 A2

RECEIVED
JUN 12 2006
RANKIN, HILL PORTER & CLARK LLP

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft emulgatortreie feindisperse Systeme vom Typ Öl-in-Wasser und Wasser-in-Öl, bevozugt als kosmetische oder dermatologische Zubereitungen, insbesondere als kosmetische oder dermatologische Lichtschutzzubereitungen.

[0002] Unter Emulsionen versteht man im allgemeinen heterogene Systeme, die aus zwei nicht oder nur begrenzt miteinander mischbaren Flüssigkeiten bestehen, die üblicherweise als Phasen bezeichnet werden. In einer Emulsion ist eine der beiden Flüssigkeiten in Form feinster Tröpfchen in der anderen Flüssigkeit verteilt.

[0003] Sind die beiden Flüssigkeiten Wasser und Öl und liegen Öltröpfchen fein verteilt in Wasser vor, so handelt es sich um eine Öl-in-Wasser-Emulsion (O/W-Emulsion, z. B. Milch). Der Grundcharakter einer O/W-Emulsion ist durch das Wasser geprägt. Bei einer Wasser-in-Öl-Emulsion (W/O-Emulsion, z. B. Butter) handelt es sich um das umgekehrte Prinzip, wobei der Grundcharakter hier durch das Öl bestimmt wird.

[0004] Um die dauerhafte Dispergierung einer Flüssigkeit in einer anderen zu erreichen, ist bei Emulsionen im herkömmlichen Sinn der Molekülauflauf auf, bestehend aus einem polaren (hydrophilic) und einem unpolaren (lipophilic) Molekülteil, die räumlich voneinander getrennt sind. In einfachen Emulsionen liegen in der einen Phase feindisperse, von einer Emulgatorhülle umschlossene Tröpfchen der zweiten Phase (Wassertropfen in W/O- oder Lipidvesikel in O/W-Emulsionen) vor. Emulgatoren setzen die Grenzflächenspannung zwischen den Phasen herab, indem sie an der Grenzfläche zwischen beiden Flüssigkeiten angeordnet sind. Sie bilden an der Phasengrenze Öl/Wasser Grenzflächenfilme aus, wodurch den irreversiblen Zusammenfließen der Tröpfchen entgegengewirkt wird. Zur Stabilisierung von Emulsionen werden häufig Emulgatorgerneische verwendet.

[0005] Herkömmliche Emulgatoren können entsprechend ihrem hydrophilic Molekülteil in ionische (anionische, kationische und amphotere und nichtionische untergliedert werden:

- 25 - Das wohl bekannteste Beispiel eines anionischen Emulgators ist die **Seife**, als die man gewöhnlich die wasserlöslichen Natrium- oder Kaliumsalze der gesättigten und ungesättigten höheren Fettsäuren bezeichnet.
- Wichtige Vertreter der kationischen Emulgatoren sind die quartären Ammonium-Verbindungen.
- Der hydrophile Molekülteil nichtionischer Emulgatoren besteht häufig aus Glycerin, Polyglycerin, Sorbitanen, Kohlenhydraten bzw. Polyoxyethylglykolen und ist meistens über Ester- und Etherbindungen mit dem lipophilen Molekülteil verknüpft. Dieser besteht üblicherweise aus Fetalkoholen, Fettsäuren oder Isofettsäuren.

Durch Variation der Struktur und der Größe des polaren und des unpolaren Molekülteils lassen sich Lipophilie und Hydrophilie von Emulgatoren in weiten Grenzen verändern.

[0006] Entscheidend für die Stabilität einer Emulsion ist die richtige Auswahl der Emulgatoren. Dabei sind die Charakteristiken aller im System enthaltenen Stoffe zu berücksichtigen. Betrachtet man z. B. Hautpflegeemulsionen, so führen polare Ölkomponenten und beispielsweise UV-Filter zu Instabilitäten. Neben den Emulgatoren werden daher noch andere Stabilisatoren verwendet, die beispielsweise die Viskosität der Emulsion erhöhen und/oder als Schutzkolloid wirken.

[0007] Emulsionen stellen einen wichtigen Produkttyp im Bereich kosmetischer und/oder dermatologischer Zubereitungen dar.

[0008] Sinn ist in erster Linie, daß die natürliche Funktion der Haut als Barriere gegen Umwelteinflüsse (z.B. Schmutz, Chemikalien, Mikroorganismen) und gegen den Verlust von körpereigenen Stoffen (z.B. Wasser, natürliche Fette, Elektrolyte) gestärkt oder wiederhergestellt wird. Wird diese Funktion gestört, kann es zu verstärkter Resorption toxischer oder allergener Stoffe oder zum Befall von Mikroorganismen und als Folge zu toxischen oder allergischen Hautreaktionen kommen.

[0009] Ziel der Hautpflege ist es ferner, den durch tägliches Waschen verursachten Fett- und Wasserverlust der Haut auszugleichen. Dies ist gerade dann wichtig, wenn das natürliche Regenerationsvermögen nicht ausreicht. Außerdem sollen Hautpflegeprodukte vor Umwelteinflüssen, insbesondere vor Sonne und Wind, schützen und die Hautalterung verzögern.

[0010] Medizinische topische Zusammensetzungen enthalten in der Regel ein oder mehrere Medikamente in wirksamer Konzentration. Der Einfachheit halber wird zur eindeutigen Unterscheidung zwischen kosmetischer und medizinischer Anwendung und entsprechenden Produkten auf die gesetzlichen Bestimmungen der Bundesrepublik Deutschland verwiesen (z.B. Kosmetikverordnung, Lebensmittel- und Arzneimittelgesetz).

[0011] An sich ist die Verwendung der üblichen Emulgatoren in kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen unbedenklich. Dennoch können Emulgatoren, wie letztlich jede chemische Substanz, im Einzelfalle allergische oder auf Überempfindlichkeit des Anwenders beruhende Reaktionen hervorrufen.

[0012] So ist beispielsweise bekannt, daß bestimmte Lichidermatosen durch gewisse Emulgatoren, aber auch durch

EP 0 987 005 A2

verschiedene Fette und gleichzeitige Exposition von Sonnenlicht ausgelöst werden. Solche Lichtdermatosen werden auch "Mallorca-Akne" genannt. Es hat daher nicht an Versuchten gefehlt, die Menge an üblichen Emulgatoren auf ein Minimum, im Idealfall sogar vollständig zu reduzieren.

[0013] Eine Reduktion der benötigten Emulgatormenge kann z. B. erreicht werden, wenn ausgenutzt wird, daß feinstverteilte Feststoffteilchen eine zusätzlich stabilisierende Wirkung haben. Dabei kommt es zu einer Anreicherung des festen Stoffes an der Phasengrenze Öl/Wasser in Form einer Schicht, wodurch Zusammenseßen der dispersten Phasen verhindert wird. Von wesentlicher Bedeutung sind dabei nicht die chemischen, sondern die Oberflächeneigenschaften der Feststoffpartikel.

[0014] Pickering stellte um 1910 erstmals Paraffin-Wasser-Emulsionen her, die nur durch den Zusatz verschiedener Feststoffe wie basisches Kupfersulfat, basisches Eisensulfat oder andere Metallsulfate stabilisiert wurden. Diese Art von Emulsionen wird daher auch als Pickering-Emulsion bezeichnet.

[0015] Sozusagen die Umformen von Pickering-Emulsionen tauchen zunächst als unerwünschte Nebeneffekte bei unterschiedlichen technischen Prozessen auf, wie z. B. bei der sekundären Erdförderung, der Extraktion von Bitumen aus Teersand und anderen Trennungsverfahren, an denen zwei nicht miteinander mischbare Flüssigkeiten und feine, dispergierte Feststoffpartikel beteiligt sind. Im allgemeinen handelt es sich hierbei um W/O-Emulsionen, die durch mineralische Feststoffe stabilisiert werden. Dementsprechend stand die Untersuchung entsprechender Systeme, wie z. B. der Systeme Öl-Wasser-Ruß oder Öl-Wasser-Schieferstaub zunächst im Mittelpunkt der Forschender Aktivitäten.

[0016] Grundlegende Untersuchungen haben dabei gezeigt, daß ein Charakteristikum für eine Pickering-Emulsion ist, daß die Feststoffpartikel an der Grenzfläche zwischen den beiden flüssigen Phasen angeordnet sind und dort sozusagen eine mechanische Barriere gegen die Vereinigung der Flüssigkeitströpfchen bilden.

[0017] Eine relativ neue technische Entwicklung ist es, Pickering-Emulsionen als Grundlage für kosmetische oder dermatologische Zubereitungen zu verwenden.

[0018] Eine Möglichkeit, eine Feststoffstabilisierung im Sinne einer Pickering-Emulsion in einer kosmetischen oder dermatologischen Zubereitung vorzunehmen, ist nach May-Alert (*Pharmazie in unserer Zeit*, 15. Jhdg. 1986, Nr. 7, 7-25) beispielsweise, Emulgatorgemische zu verwenden, die sowohl anionische als auch kationische Tenside enthalten. Da beim Zusammengesetzen von Anion- und Kationentensiden immer unlösliche, elektroneutrale Verbindungen ausfallen, läßt sich durch gezieltes Austrühen dieser neutralen Tenside in der Grenzfläche Öl/Wasser eine zusätzliche Feststoffstabilisierung erreichen.

[0019] Darüber hinaus beschreibt die Europäische Offenlegungsschrift 0 686 391 Emulsionen vom Typ Wasser-in-Öl, die frei von oberflächenaktiven Substanzen sind und nur durch Feststoffe stabilisiert werden. Zur Stabilisierung werden hier sphärische Polyalkyliresinsquioxan-Partikel eingesetzt, die einen Durchmesser von 100 nm bis zu 20 µm haben. Diese Emulsionen können nach dem oben gesagten als Pickering-Emulsionen bezeichnet werden.

[0020] Pickering-Emulsionen werden durch den Einsatz von geeigneten Feststoffen bzw. Pigmenten stabilisiert. Allerdings haben Pickering-Emulsionen des Standes der Technik im allgemeinen den Nachteil, daß sie gegen UV-Licht, insbesondere gegen UV-A-Licht nur unbefriedigend wirken, da Pigmente, die besonders zur Stabilisierung dieses Emulsionstyps geeignet sind, im allgemeinen eine unzureichende Lichtschutzwirkung haben.

[0021] Die schädigende Wirkung des ultravioletten Teils der Sonnenstrahlung auf die Haut ist allgemein bekannt. In Abhängigkeit von ihrer jeweiligen Wellenlänge haben die Strahlen verschiedene Wirkungen auf das Organ Haut: Die sogenannte UV-C-Strahlung mit einer Wellenlänge, die kleiner als 290 nm ist, wird von der Ozonschicht in der Erdatmosphäre absorbiert und hat daher keine physiologische Bedeutung. Dagegen verursachen Strahlen im Bereich zwischen 290 nm und 320 nm, dem sogenannten UV-B-Bereich, ein Erythem, einen einfachen Sonnenbrand oder sogar mehr oder weniger starke Verbrennungen. Als ein Maximum der Erythremwirksamkeit des Sonnenlichtes wird der engere Bereich um 308 nm angegeben.

[0022] Man hat lange Zeit fälschlicherweise angenommen, daß die langwellige UV-A-Strahlung mit einer Wellenlänge zwischen 320 nm und 400 nm nur eine vernachlässigbare biologische Wirkung aufweist und daß dementsprechend die UV-B-Strahlen für die meisten Lichtschäden an der menschlichen Haut verantwortlich seien. Inzwischen ist allerdings durch zahlreiche Studien belegt, daß UV-A-Strahlung im Hinblick auf die Auslösung photodynamischer, speziell phototoxischer Reaktionen und chronischer Veränderungen der Haut weitaus gefährlicher als UV-B-Strahlung ist. Auch kann der schädigende Einfluß der UV-B-Strahlung durch UV-A-Strahlung noch verstärkt werden.

[0023] Vorbeugender Schutz gegen UV-Strahlung, beispielsweise durch Auftrag von Lichtschutzfiltersubstanzen in Form einer kosmetischen oder dermatologischen Formulierung auf die Haut, ist daher von grundsätzlicher Wichtigkeit. Dies gilt insbesondere auch für Formulierungen, deren hauptsächlicher Zweck nicht der Schutz vor Sonnenlicht ist, die aber im allgemeinen auf Körperteile aufgetragen werden, welche üblicherweise dem Tageslicht ausgesetzt sind, wie beispielsweise Gesichts- und Körperflegezubereitungen.

[0024] Aufgabe war daher, den Nachteilen des Standes der Technik Abhilfe zu schaffen. Insbesondere sollten kosmetische und dermatologische Grundlagen für kosmetische und dermatologische Zubereitungen zur Verfügung gestellt werden, die sich durch gute Hautverträglichkeit und eine hohe UV-Schutzleistung, insbesondere eine hohe UV-A-Schutzleistung auszeichnen.

EP 0 987 005 A2

[0025] Ferner war eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Produkte mit einer möglichst breiten Anwendungsvielfalt zur Verfügung zu stellen. Beispielsweise sollten Grundlagen für Zubereitungsformen wie Reinigungsemulsionen, Gesichts- und Körperpflegezubereitungen, aber auch ausgesprochen medizinisch-pharmazeutische Darreichungsformen geschaffen werden, zum Beispiel Zubereitungen gegen Akne und andere Hauterscheinungen.

5 [0026] Es war erstaunlich und für den Fachmann in keiner Weise vorauszusehen, daß Pickering-Emulsionen, welche feindisperse Systeme vom Typ Wasser-in-Öl oder Öl-in-Wasser darstellen, enthalten

10 (1) eine Ölphase,
(2) eine Wasserphase,
(3) mindestens einen Typ mikrofeiner Partikel, die

15 a) eine mittlere Partikelgröße von weniger als 200 nm haben, die
b) sowohl hydrophile als auch lipophile Eigenschaften zeigen, welche also amphiphilen Charakter besitzen
c) gegebenenfalls oberflächlich beschichtet sind.

20 (4) mindestens einen Typ nicht-amphiphiler Metallocidpigmente und
(5) höchstens 0,5 Gew.-% eines oder mehrerer Emulgatoren den Nachteilen des Standes der Technik abhelfen.

[0027] Es ist erfundungsgemäß besonders vorteilhaft, wenn die Zubereitungen deutlich weniger als 0,5 Gew.-% eines oder mehrerer Emulgatoren enthalten bzw. sogar gänzlich emulgatortrei sind.

25 [0028] Die erfundungsgemäß Zubereitungen sind in jeglicher Hinsicht überaus befriedigende Präparate, die insbesondere geeignet sind, um als Grundlage für Zubereitungsformen mit vielfältigen Anwendungszwecken zu dienen. Zudem zeichnen sich die erfundungsgemäß Zubereitungen durch eine ausgezeichnete Hautverträglichkeit aus.

[0029] Ferner war erstaunlich, daß erfundungsgemäß die Zubereitungen eine höhere Wirksamkeit gegen UV-Strahlung, insbesondere eine höhere UV-A-Schutzeleistung zeigen als übliche Sonnenschutzformulierungen auf Basis von Pickering-Emulsionen.

30 [0030] Zwar kennt der Stand der Technik neben Pickering-Emulsionen emulgatortreie, feindisperse kosmetische oder dermatologische Zubereitungen, die im allgemeinen als Hydrodispersionen bezeichnet werden und welche Dispersionsmittel einer flüssigen, halbfesten oder festen inneren (diskontinuierlichen) Lipiddphase in einer äußeren wässrigen Phase (kontinuierlichen) Phase darstellen. Allerdings konnte der Stand der Technik nicht den Weg zur vorliegenden Erfindung weisen.

35 [0031] Bei Hydrodispersionen einer flüssigen Lipiddphase in einer äußeren wässrigen Phase kann die Stabilität beispielsweise dadurch gewährleistet werden, daß in der wässrigen Phase ein Gelgerüst aufgebaut wird, in welchem die Lipidtröpfchen stabil suspendiert sind.

40 [0032] Die Deutsche Offenlegungsschrift 44 25 268 beschreibt stabile feindisperse, emulgatortreie kosmetische oder dermatologische Zubereitungen vom Typ Öl-in-Wasser, die neben einer Öl- und einer Wasserphase einen oder mehrere Verdicker aus der Gruppe der Acrylsäurepolymere, Polysaccharide und deren Alkylether enthalten, wobei für diese Verdicker eine Grenzflächenspannungserniedrigung nicht meßbar sein darf.

[0033] Basierend auf ähnlichen Hydrodispersionen werden in der Deutschen Offenlegungsschrift 43 03 983 kosmetische oder dermatologische Lichtschutzformulierungen offenbart, die im wesentlichen frei von Emulgatoren sind, wobei in die Lipiddphase der Hydrodispersion anorganische Mikropigmente eingearbeitet sind, die als UV-Filtersubstanzen dienen.

45 [0034] O/W-Pickerings-Emulsionen im Sinne der vorliegenden Erfindung hingegen sind erhältlich, indem man erfundungsgemäß, für die Herstellung von O/W-Pickerings-Emulsionen geeignete amphiphile Partikel zunächst in der Wasserphase dispergiert und die Wasserphase anschließend mit der Fettphase vereinigt. Erfundungsgemäß W/O-Pickerings-Emulsionen sind dagegen durch Dispergieren von erfundungsgemäß Partikeln in der Fettphase erhältlich.

50 [0035] Vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung werden die nicht-amphiphilen Metallocidpigmente gewählt aus der Gruppe der Oxide des Titans (TiO_2), Zinks (ZnO), Eisens (z.B. Fe_2O_3), Zirkoniums (ZrO_2), Siliciums (SiO_2), Magnesiums (z.B. MgO), Aluminiums (Al_2O_3), Cers (z.B. Ce_2O_3), Mischoxiden der entsprechenden Metalle sowie Abmischungen aus solchen Oxiden. Besonders bevorzugt handelt es sich um nicht-amphiphile Pigmente auf der Basis von TiO_2 .

55 [0036] Die nicht-amphiphilen Pigmente liegen erfundungsgemäß vorteilhaft in hydrophober Form vor, d. h. daß sie oberflächlich wasserabweisend behandelt sind. Diese Oberflächenbehandlung kann darin bestehen, daß die Pigmente nach sich bekannten Verfahren mit einer dünnen hydrophilen Schicht versehen werden. Vorteilhafte hydrophobe TiO_2 -Pigmente sind beispielsweise unter der Handelsbezeichnung T 805 von der Firma Degussa erhältlichen (CAS-Nr. 100209-12-9, ex 13463-67-7).

10037 Eine weitere vorteilhafte hydrophobe Beschichtung besteht aus Aluminiumhydroxid bzw. Aluminiumoxidhydrat

(auch: Alumina, CAS-Nr.: 1333-84-2), auf das anschließend Stearinsäure aufgebracht wird. Es ist darüber hinaus auch bevorzugt, andere hydrophobe Beschichtungen auf mit Alumina vorbehandelte Metallocidpartikel aufzubringen, wie z. B. Polyorganosiloxane. Vorteilhafte mit Alumina und Stearinsäure beschichtete, nichtamphiphile Titandioxidpigmente sind beispielsweise unter der Handelsbezeichnung UV-Titan M160 bei Kemira erhältlich.

[00381] Erfindungsgemäß vorteilhaft sind ferner Dispersionen von ultrateinem Titandioxid in Ölen bzw. ölige Titandioxid-Suspensionen, z. B. Titandioxid in Caprylic-/Capric Triglycerid, einem Gemisch von Triglyceriden hauptsächlich der Handelsäure $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}]$ und der Caprinsäure $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}]$. Bevorzugt sind beispielsweise die unter der Gruppe der hydrophilen Metallocidpigmente werden im Sinne der vorliegenden Erfindung ferner bevorzugt aus bestehen, daß die Pigmente nach an sich bekannten Verfahren mit einer dünnen hydrophilen Schicht versehen werden.

[00391] Die nicht-amphiphilen Metallocidpigmente werden im Sinne der vorliegenden Erfindung ferner bevorzugt aus der Gruppe der hydrophilen bzw. hydrophil beschichteten Pigmente gewählt. Die Oberflächenbehandlung kann darin bestehen, daß die Pigmente nach an sich bekannten Verfahren mit einer dünnen hydrophilen Schicht versehen werden.

[00401] Weitere vorteilhaft sind beispielsweise Dispersions mit einer dünnen hydrophilen Titandioxidpigmenten, die auch weitere, z. B. konservierende Bestandteile enthalten können, wie beispielsweise Propylenglykol. Bevorzugt sind z. B. die unter der Handelsbezeichnung Tiocell AQ bei der Firma Solaveil erhältlichen wäbrigen Titandioxid-Suspensionen.

[00411] Die Gesamtmenge an nicht-amphiphilen Metallocidpigmenten, insbesondere hydrophoben Mikropigmenten in den fertigen kosmetischen Zubereitungen wird vorteilhaft kleiner als 20 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,5 und 10 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

[00421] Es ist ferner vorteilhaft, wenngleich nicht zwingend, wenn die erfindungsgemäß Pickering -Emulsionen Hilfsmittel enthalten, die die Stabilität dieser Zubereitungen zusätzlich erhöhen können, beispielsweise Stoffe (einer oder mehrere), die gewählt werden aus der Gruppe der Wachse und/oder Olivärdickungsmittel, der Hydrokolloide sowie der Elektrolyte.

[00431] Es ist ferner vorteilhaft, wenn die erfindungsgemäß Pickering-Emulsionen Hilfsmittel enthalten, die zur Verminderung oder Verhinderung eines stumpfen oder trockenen Hautgefühls nach deren Auftragen beitragen können, wobei der hauptsächliche Zweck dieser Stoffe ein anderer sein kann. Vorgezugsweise werden diese Stoffe beispielsweise gewählt aus der Gruppe der unsymmetrisch substituierten s-Triazinderivate, der Cyclodextrine, der Fimbildner und der polymeren Moisturizer, wobei diese Stoffe sowohl einzeln als auch in Gemisch vorliegen können.

[00441] Die mikroskopischen Eigenschaften der erfindungsgemäß Pickering-Emulsionen können zusätzlich beispielsweise noch dadurch verbessert werden, daß in der Ölphase auch Öle eingesetzt werden, welche eine Viskosität haben, die kleiner als 30 mPa · s, insbesondere kleiner als 20 mPa · s ist (bestimmt mit einem Rheometer der Firma Contraves (Rheomat 108E) bei einem Schergefälle von 500/s und einer Temperatur von 25 °C).

Mikrofeine amphiphile Partikel:

[00451] Der amphiphile Charakter der erfindungsgemäß mikrofeinen Partikel zeigt sich beispielsweise darin, daß diese sowohl in Wasser als auch in Öl dispergierbar sind.

[00461] Es ist vorteilhaft, den mittleren Partikeldurchmesser der amphiphilen Partikel zwischen 1 nm und 200 nm, besonders vorteilhaft zwischen 5 nm und 100 nm zu wählen.

[00471] Es ist ferner vorteilhaft, die Konzentration aller erfindungsgemäß amphiphilen Partikel größer als 0,1 Gew.-%, besonders vorteilhaft zwischen 0,1 Gew.-% und 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, zu wählen.

[00481] Vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung sind alle amphiphilen Partikel, die geeignet sind, Pickering-W/O-Emulsionen bzw. Pickering-O/W-Emulsionen zu stabilisieren. Im wesentlichen unerheblich für die vorliegende Erfindung ist es, in welcher der gegebenenfalls natürlich vorkommenden Modifikationen die Partikel vorliegen.

[00491] Vorgezugsweise werden zur Stabilisierung der Pickering-Emulsionen unbehandelte, nahezu reine Pigmentpartikel verwendet, z. B. solche, welche auch als Farbstoff in der Lebensmittelindustrie verwendet werden können. Vorteilhaft sind beispielsweise die bei der Firma Merck erhältlichen Zinkoxid-Pigmente sowie solche, die unter den Handelsbezeichnungen Zinkoxid neutral bei Haarmann & Reimer oder NanoX von der Harcoros Chemical Group erhältlich sind.

[00501] Pickering-Emulsionen im Sinne der vorliegenden Erfindung werden ebenfalls vorteilhaft durch anorganische Pigmente stabilisiert, die oberflächlich wasserabweisend behandelt („gecoated“) sind, wobei gleichzeitig der amphiphile Charakter gebildet werden bzw. erhalten bleiben soll. Diese Oberflächenbehandlung kann z. B. darin bestehen, daß die Pigmente nach an sich bekannten Verfahren partiell mit einer dünnen hydrophoben Schicht oder aber nahezu vollständig mit einer amphiphilen Schicht versehen werden.

[00511] Ein solches Verfahren, das im folgenden am Beispiel von Titandioxid beschrieben wird, besteht beispielsweise darin, daß die hydrophobe Oberflächenschicht nach einer Reaktion gemäß



EP 0 987 005 A2

erzeugt wird. n und m sind dabei nach Belieben einzusetzende stöchiometrische Parameter, R und R' die gewünschten organischen Reste. Besonders vorteilhaft sind TiO₂-Pigmente, beispielsweise die mit Aluminiumstearat beschichteten, unter der Handelsbezeichnung MT 100 T bei der Firma TAYCA erhältlichen.

[0052] Eine weitere vorteilhafte Beschichtung der anorganische Pigmente besteht aus Dimethylpolysiloxan (auch: 5 Dimethicon), einem Gemisch volumethylierter, linearer Siloxanpolymere, die endständig mit Trimethylsiloxy-Einheiten blockiert sind. Besonders vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Zinkoxid-Pigmente, die auf diese Weise beschichtet werden.

[0053] Vorteilhaft ist ferner eine Beschichtung der amphiphilen Pigmente mit einem Gemisch aus Dimethylpolysiloxan, insbesondere Dimethylpolysiloxan mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von 200 bis 350 Dimethylsiloxan-Einheiten, und Silicagel, welches auch als Simethicone bezeichnet wird. Es ist insbesondere von Vorteil, wenn die 10 amphiphilen Pigmente zusätzlich mit Aluminiumhydroxid bzw. Aluminiumoxidhydrat (auch: Alumina, CAS-Nr.: 1333-84-2) beschichtet sind. Besonders vorteilhaft sind Titandioxide, die mit Simethicone und Alumina beschichtet sind, wobei die Beschichtung auch Wasser enthalten kann. Ein Beispiel hierfür ist das unter dem Handelsnamen Eusolex T2000 bei der Firma Merck erhältliche Titandioxid.

[0054] Vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ferner die Verwendung einer Mischung verschiedener Pigmenttypen sowohl innerhalb eines Kristalls, beispielsweise als Eisenmischoxid, als auch durch Kombination mehrerer 15 Pigmenttypen innerhalb einer Zubereitung.

[0055] Vorzugsweise werden die erfahrungsgemäßen Pickering-Emulsionen ferner durch Bornitridpartikel stabilisiert, beispielsweise durch die im folgenden aufgelisteten Bornitride:

Handelsname	erhältlich bei
Boron Nitride Powder	Advanced Ceramics
Boron Nitride Powder	Sintec Keramik
Ceram Blanche	Kawasaki
HCST Boron Nitride	Stark
Très BN®	Carborundum
Wacker-Bornitrid BNP	Wacker-Chemie

[0056] Vorteilhaft ist es, den mittleren Partikeldurchmesser der verwendeten Bornitridpartikel kleiner als 20 µm.

[0057] Pickering-Emulsionen im Sinne der vorliegenden Erfindung werden ebenfalls vorteilhaft durch Bornitridpartikel stabilisiert, die oberflächlich wasserabweisend behandelt („gecoatet“) sind, wobei gleichzeitig der amphiphile Charakter gebildet werden bzw. erhalten bleiben soll.

[0058] Eine vorteilhafte Beschichtung der Bornitridpartikel besteht aus Dimethylpolysiloxan (Dimethicon). Vorteilhaft sind beispielsweise die bei der Firma Carborundum unter der Handelsbezeichnung Très BN® UHP 1106 erhältlichen.

[0059] Vorteilhaft ist ferner eine Beschichtung der Bornitridpartikel mit Polymethylhydrogensiloxan, einem linearen Polysiloxan, welches auch als Methicon behandelte Bornitridpartikel sind.

[0060] Vorteilhaft ist ferner eine Beschichtung der Bornitridpartikel mit Polymethylhydrogensiloxan, einem linearen Polysiloxan, welches auch als Methicon behandelte Bornitridpartikel sind. Ferner vorteilhaft ist die Erfindungsgemäße Pickering-Emulsionen durch mikrofeine Polymerpartikel zu 45 stabilisieren.

[0061] Vorteilhafte mikrofeine Polymerpartikel sind im Sinne der vorliegenden Erfindung beispielsweise Polycarbonate, Polyether, Polyethylen, Polypropylen, Polyvinylchlorid, Polystyrol, Polyamid, Polyacrylate und dergleichen mehr. 50

[0062] Erfindungsgemäß vorteilhaft sind beispielsweise mikrofeine Polyamid-Partikel, welche unter der Handelsbezeichnung SP-500 bei der Firma TORAY erhältlich sind. Ferner vorteilhaft sind Polyamid 6- (auch: Nylon 6) bzw. Polyamid 12- (auch: Nylon 12) Partikel. Polyamid 6 ist das aus ϵ -Aminocapronsäure (ϵ -Aminohexansäure) oder ϵ -Caprolactam aufgebaute Polyamid [Poly(ϵ -caprolactam)], und Polyamid 12 ist ein Poly(ϵ -laurinilactam). 55 Vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise Orgasol® 1002 (Polyamid 6) und Orgasol® 2002 (Polyamid 12) von der Firma ELF ATOCHEM.

[0063] Weitere vorteilhafte Polymerpartikel sind mikrofeine Polymethacrylate. Solche Partikel sind beispielsweise 60 unter der Handelsbezeichnung POLYTRAP® bei der Firma DOW CHEMICAL erhältlich.

[0064] Es ist insbesondere vorteilhaft, wenn gleich nicht zwingend, wenn die verwendeten mikrofeinen Polymerparti-

kel oberflächlich beschichtet sind. Diese Oberflächenbehandlung kann darin bestehen, daß die Pigmente nach an sich bekannten Verfahren mit einer dünnen hydrophilen Schicht versehen werden. Vorteilhaft sind ferner nach dem beispielsweise aus TiO_2 , ZrO_2 oder auch weiteren Polymeren, wie beispielsweise Polymethylmethacrylat.

5 [0065] Besonders vorteilhafte mikrofeine Polymerpartikel im Sinne der vorliegenden Erfindung sind ferner nach dem in der US-Patentschrift 4,898,913 beschriebenen Verfahren zur hydrophilen Beschichtung hydrophober Polymerpartikel erhältlich.

10 [0066] Vorteilhaft ist es, den mittleren Partikeldurchmesser der verwendeten mikrofeinen Polymerpartikel kleiner als 100 μm , besonders vorteilhaft kleiner als 50 μm zu wählen. Dabei ist es im wesentlichen unerheblich, in welcher Form (Plättchen, Stäbchen, Kügelchen etc.) die verwendeten Polymerpartikel vorliegen.

15 [0067] Des Weiteren ist es vorteilhaft, die erfundungsgemäß Pickering-Emulsionen durch modifizierte Polysaccharide zu stabilisieren.

[0068] Modifizierte Polysaccharide im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise durch Umsetzung von Stärke mit mono-, bi- oder polyfunktionellen Reagenzien bzw. Oxidations-Mitteln in weitgehend polymeranalog verlaufenden Reaktionen erhältlich.

15 [0069] Solche Reaktionen basieren im wesentlichen auf Umwandlungen der Hydroxy-Gruppen der Polyglucane durch Veretherung, Veresterung oder selektive Oxidation. Dabei entstehen z. B. sogenannte Stärkeether und Stärke-

ester, der allgemeinen Strukturformel

20



25

Strukturformel (I)

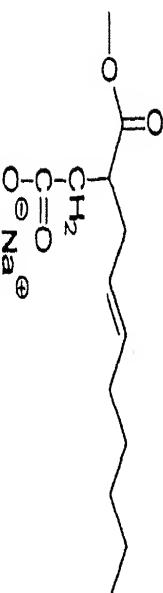
30

worin R beispielsweise ein Wasserstoff und/oder einen Alkyl- und/oder Aralkylrest (im Fall der Stärkeether) oder ein Wasserstoff und/oder einen organischen und/oder anorganischen Säure-Rest (im Fall der Stärkeester) darstellen kann. Stärkeether und Stärkeester sind vorteilhafte modifizierte Polysaccharide im Sinne der vorliegenden Erfindung.

35 [0070] Besonders vorteilhafte Stärkeether sind z. B. solche, die durch Veretherung von Stärke mit Tetramethylolacetylendiaminstoff erhältlich sind und welche als Amylum non mucilaginosum (nicht quellende Stärke) bezeichnet werden.

[0071] Insbesondere vorteilhaft sind ferner Stärkeester und deren Salze, beispielsweise die Natrium- und/oder Aluminiumsalze niedrigsubstituierter Halbester der Stärke, insbesondere Natrium Stärke n-Octenylsuccinat der Strukturformel (I), worin R sich durch die folgende Struktur auszeichnet

40



45

und welches z. B. unter der Handelsbezeichnung Amiogum® 23 bei der Firma CERESTAR erhältlich ist sowie Aluminium Stärke Octenylsuccinate, insbesondere die unter den Handelsbezeichnungen Dry Flo® Elite LL und Dry Flo® PC bei der Firma CERESTAR erhältlichen.

50 [0072] Vorteilhaft ist es, den mittleren Partikeldurchmesser der verwendeten modifizierten Polysaccharide kleiner als 20 μm , besonders vorteilhaft kleiner als 15 μm zu wählen.

[0073] Die Liste der genannten modifizierten Polysaccharide, die erfundungsgemäß Pickering-Emulsionen stabilisieren können, soll selbstverständlich nicht limitierend sein. Modifizierte Polysaccharide im Sinne der vorliegenden Erfin-

dung sind auf zahlreichen, an sich bekannten Wegen, sowohl chemischer als auch physikalischer Natur erhältlich.

[0074] Die vorstehend genannten amphiphilen Partikel eignen sich hervorragend sowohl zur Stabilisierung von W/O-Pickering-Emulsionen als auch zur Stabilisierung von O/W-Pickering-Emulsionen. Nachfolgend werden erfindungsgemäße mikrofeine Partikel genannt, welche vorteilhaft insbesondere einen der beiden Emulsionstypen W/O bzw. O/W stabilisieren.

W/O-Pickering-Emulsionen:

[0075] Der Wasserphasenanteil der erfindungsgemäßen W/O-Pickering-Emulsionen wird vorzugsweise aus dem Bereich von 0,5 bis 75 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierungen.

[0076] Vorteilhaft zur Stabilisierung von W/O-Pickering-Emulsionen sind insbesondere auch Magnesiumsilicate (auch: Talkum), beispielsweise die unter der Handelsbezeichnung Talkum Micron bei der Firma Groilmann erhältlichen.

○/W-Pickering-Emulsionen:

[0077] Der Fettphasenanteil der erfindungsgemäßen O/W-Pickering-Emulsionen wird vorzugsweise aus dem Bereich von 0,5 bis 75 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierungen.

[0078] Besonders vorteilhaft zur Stabilisierung von O/W-Pickering-Emulsionen sind im Sinne der vorliegenden Erfindung auch unbehandsbezeichnete, nahezu keine Pigmentpartikel, beispielsweise Titandioxid-Pigmente, insbesondere solche, die unter der Handelsbezeichnung KRONOS® 171 (TiO_2) von der Firma Kronos Titan erhältlich sind.

[0079] O/W-Pickering-Emulsionen werden im Sinne der vorliegenden Erfindung ferner besonders vorteilhaft durch amphiphile Metalloxidpartikel stabilisiert, die mit Aluminiumhydroxid und/oder Siliziumdioxid überzogen („gecoated“) sind. Vorteilhafte Ausführungsformen sind beispielsweise Titandioxidpartikel, die unter dem Namen EUSOLEX® TA bei der Firma Merck erhältlich sind.

[0080] Es ist ferner vorteilhaft, wenngleich nicht zwingend, die erfindungsgemäßen amphiphilen Partikel mit weiteren Partikeln zu kombinieren, welche gegebenenfalls auch zur Stabilisierung der Pickering-Emulsionen beitragen können.

[0081] Solche Partikel sind beispielsweise Titandioxidpigmente, die mit Octylsilanol beschichtet sind, und/oder Siliciumdioxidpartikel, die oberflächlich wasserabweisend behandelt sind. Geeignete Siliciumdioxidpartikel sind beispielsweise sphärische Polyalkylsilsesquioxan-Partikel, wie sie in der Europäischen Offenlegungsschrift O 686 391 erwähnt werden. Solche Polyalkylsilsesquioxan-Partikel sind beispielsweise unter den Handelsbezeichnungen Aerosil R972 und Aerosil 200V bei der Firma Degussa erhältlich. Geeignete Titandioxidpartikel sind unter der Handelsbezeichnung T805 ebenfalls bei der Firma Degussa erhältlich.

[0082] Die erfindungsgemäßen Pickering-Emulsionen können als Grundlage für kosmetische oder dermatologische Formulierungen dienen. Diese können wie üblich zusammengesetzt sein und beispielsweise zur Behandlung und der Pflege der Haut, als Lippenpflegeprodukt, als Schminke- bzw. Abschminkeprodukt in der dekorativen Kosmetik oder als Lichtschutzpräparat dienen. Zur Anwendung werden die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen in der für Kosmetika üblichen Weise auf die Haut in ausreichender Menge aufgebracht.

[0083] Entsprechend können kosmetische oder topische dermatologische Zusammensetzungen im Sinne der vorliegenden Erfindung, je nach ihrem Aufbau, beispielsweise verwendet werden als Hautschutzcreme, Reinigungsmilch, Sonnenschutzlotions, Nährcreme, Tages- oder Nachcreme usw. Es ist gegebenenfalls möglich und vorteilhaft, die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Grundlage für pharmazeutische Formulierungen zu verwenden.

[0084] Die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen können kosmetische Hilfsstoffe enthalten, wie sie üblicherweise in solchen Zubereitungen verwendet werden, z.B. Konserverungsmittel, Bakterizide, Parfüme, Substanzen zum Verhindern des Schäumens, Farbstoffe, Pigmente, die eine färbende Wirkung haben, Verdickungsmittel, weichmachende und/oder feuchthalrende Substanzen, Fette, Öle, Wachse oder andere übliche Bestandteile einer kosmetischen oder dermatologischen Formulierung wie Alkohole, Polyoole, Polymere, Schaumstabilisatoren, Elektrolyte, organische Lösemittel oder Silikonderivate.

[0085] Erfindungsgemäße Pickering-Emulsionen können auch Verdickungsmittel enthalten, um die taktilen Eigenschaften der Emulsion zu verbessern.

[0086] Insbesondere können die erfindungsgemäßen Pickering-Emulsionen auch Antioxidantien enthalten. Erfindungsgemäß können als günstige Antioxidantien verwendet werden.

[0087] Vorteilhaft werden die Antioxidantien gewählt aus der Gruppe bestehend aus Aminosäuren (z.B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z.B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z.B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z.B. α -Carotin, β -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate (z.B. Dihydrokoprostan- γ -säure), Aurothioglucose, Propyliouracil und andere Thiole (z.B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-, γ -Linoleyl-, Chole-

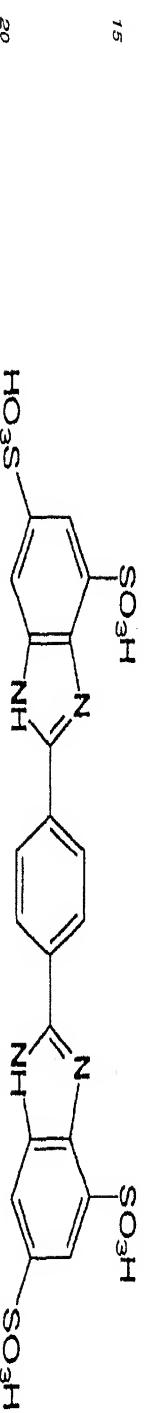
steri- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z.B. Buthioninsulfotoximine, Homocysteinsulfotoximin, Buthioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfotoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z.B. pmol bis μ mol/kg), ferner (Metal)-Chelatoren (z.B. α -Hydroxyfettsäuren, Palmitin-
5
säure, Phytinsäure, Lactoferrin), α -Hydroxysäuren (z.B. Citronsäure, Milchsäure, Apfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, β -Hydroxysäuren (z.B. Citronsäure, EDTA, EGTA und deren Derivate, Fettösäuren und deren Derivate (z.B. γ -Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z.B. Ascorbylpalmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z.B. Vitamin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin-A-palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharzes,
10
Rutinsäure und deren Derivate, α -Glycosyruin, Ferulasaure, Furfurylidenglucitol, Camosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäure, Trihydroxybutyrophenon, Hansäure und deren Derivate (z.B. Selenmethionin), Stilbene und deren Derivate (z.B. Stilbenoxid, Trans-Stilbenoxid) und die erfundungsgemäß geeignete Selenunderivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe.
15
[0088] Die Menge der vorgenannten Antioxidantien (eine oder mehrere Verbindungen) in den erfundungsgemäß Zubereitungen beträgt vorzugsweise 0,001 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 - 20 Gew.-%, insbesondere 1 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.
20
[0089] Sofern Vitamin E und/oder dessen Derivate das oder die Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.
25
[0090] Sofern Vitamin A, bzw. Vitamin-A-Derivate, bzw. Carotine bzw. deren Derivate das oder die Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.
[0091] Günstig sind auch kosmetische und dermatologische Zubereitungen, die in der Form eines Sonnenschutzmittels vorliegen. Vorzugsweise enthalten diese mindestens eine UV-A-Filtersubstanz und/oder mindestens eine UV-B-Filtersubstanz.
30
[0092] Es ist aber auch vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindungen, solche kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen zu erstellen, deren hauptsächlicher Zweck nicht der Schutz vor Sonnenlicht ist, die aber dennoch einen zusätzlichen Gehalt an UV-Schutzsubstanzen enthalten. So werden beispielsweise in Tagescremes gewöhnlich UV-A- bzw. UV-B-Filtersubstanzen eingearbeitet.
[0093] Vorteilhaft können erfundungsgemäße Zubereitungen weitere Substanzen enthalten, die UV-Strahlung im UV-B-Bereich absorbieren, wobei die Gesamtkonzentrationen z.B. 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere 1,0 bis 6,0 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung, um kosmetische Zubereitungen zur Verfügung zu stellen, die das Haar bzw. die Haut vor dem gesamten Bereich der ultravioletten Strahlung schützen.
35
[0094] Enthalten die erfundungsgemäß vorliegenden Emulsionen UV-B-Filtersubstanzen, können diese öllöslich oder wasserlöslich sein. Erfundungsgemäß vorteilhafte öllösliche UV-B-Filter sind z.B.:
- 3-Benzylidencamphor-Derivate, vorzugsweise 3-(4-Methylbenzyliden)camphor, 3-Benzylidencamphor;
- 4-Aminobenzoësäure-Derivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)-benzoësäure(2-ethylhexyl)ester, 4-(Dimethylamino)benzoësäureamylester;
- Ester der Salicylsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure(2-ethylhexyl)ester, Salicylsäure(4-isopropylbenzyl)ester, Salicylsäurehomomenthylester,
40
- Ester der Salicylsäure, vorzugsweise Salicylsäure(2-ethylhexyl)ester, Salicylsäure(4-isopropylbenzyl)ester, Salicylsäure(4-isopropylbenzyl)ester, Salicylsäure(4-isopropylbenzyl)ester, Salicylsäure(4-isopropylbenzyl)ester;
- Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon;
- Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzalmalonsäuredi(2-ethylhexyl)ester, 4-Methoxybenzalmalonsäuredi(2-ethylhexyl)ester;
- hinsichtlich der C₃-Achse des Triazinringundkörpers symmetrisch Triazinderivate, vorzugsweise 4,4',4''-(1,3,5-Triazin-2,4,6-triytriumino)-tris-benzoësäure-tris(2-ethylhexylester),
50
- Benzotriazolderivate, vorzugsweise 2,2'-Methylen-bis-(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenol)
- sowie an Polymere gebundene UV-Filter.
[0095] Vorteilhafte wasserlösliche UV-B-Filter sind z.B.:
55
- Salze der 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure wie ihr Natrium-, Kalium- oder ihr Triethanolammonium-Salz, sowie die Sulfonsäure selbst;
- Sulfonsäure-Derivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon-5-sulfonsäure und

ihre Salze;

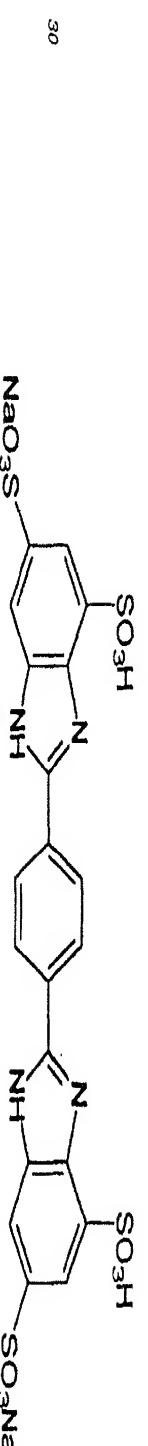
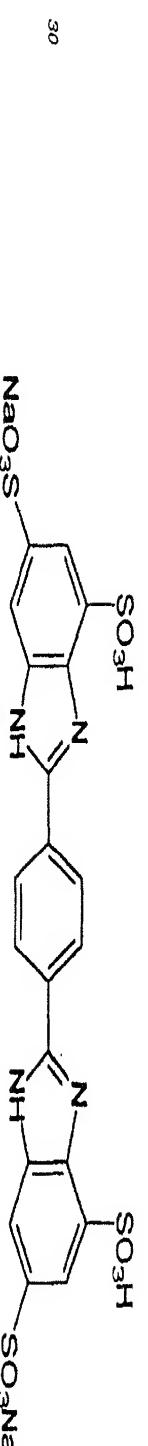
- Sulfonsäure-Derivate des 3-Benzylidencamphers, wie z.B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzolsulfonsäure, 2-

Methyl-5-(2-oxo-3-bornylidenmethyl)sulfonsäure und ihre Salze;

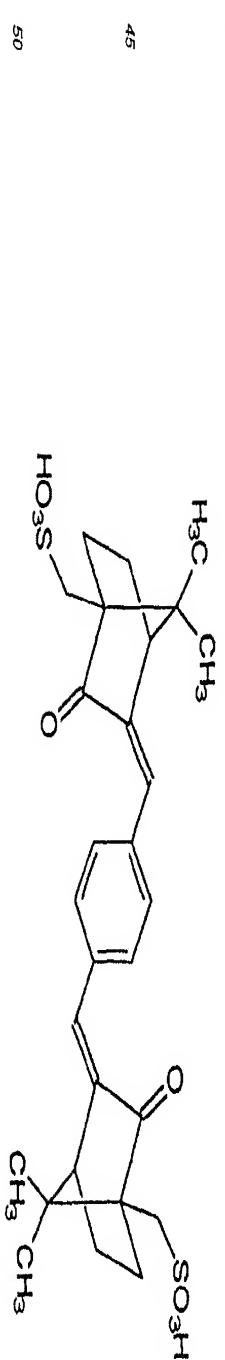
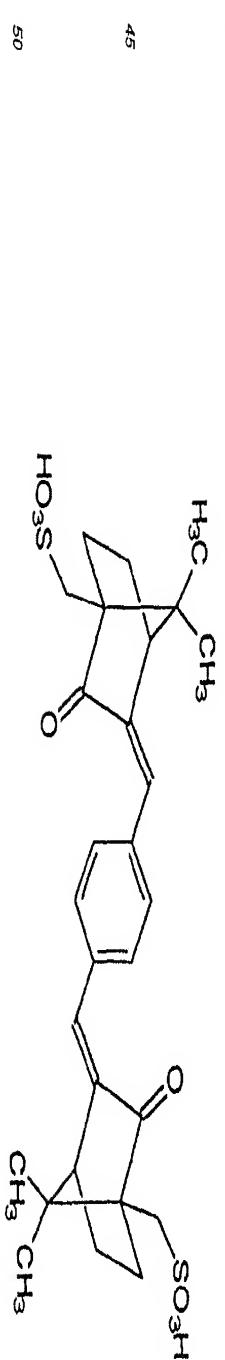
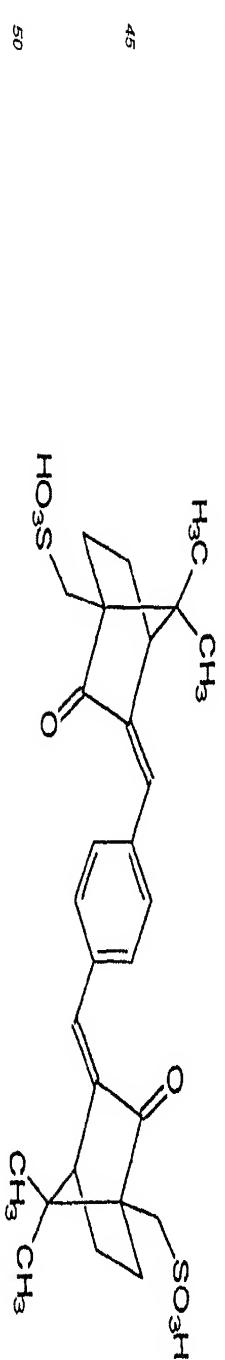
[0096] Die Liste der genannten UV-B-Filter, die in den erfundungsgemäßen Pickering-Emulsionen verwendet werden können, soll selbstverständlich nicht limitierend sein. [0097] Es kann auch von Vorteil sein, in erfundungsgemäßen Pickering-Emulsionen weitere UV-A-Filter zu verwenden, die bisher üblicherweise in kosmetischen Zubereitungen enthalten sind. Bei diesen Substanzen handelt es sich vorzugsweise um Derivate des Dibenzoylmethans, insbesondere um 1-(4'-tert. Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion und um 1-Phenyl-3-(4'-isopropenyl)propan-1,3-dion. [0098] Weitere vorteilhafte UV-A-Filtersubstanzen sind die Phenylbenzylidene-Substanzen und die Phenylbenzylidene-Substanzen, wie z.B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzolsulfonsäure, 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornylidenmethyl)sulfonsäure und ihre Salze;



und ihre Salze, besonders die entsprechenden Natrium-, Kalium- oder Triethanolammonium-Salze, insbesondere das Phenylbenzylidene-Substanzen, wie z.B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)-3,3'-5,5'-tetrasulfonic acid:



35 sowie das 1,4-Di(2-oxo-3-bornylidenmethyl)-Benzol und dessen Salze (besonders die entsprechenden 10-Sulfo-verbündungen, insbesondere das entsprechende Natrium-, Kalium- oder Triethanolammonium-Salz), das auch als Benzol-1,4-di(2-oxo-3-bornylidenmethyl-10-sulfonic acid) bezeichnet wird und sich durch die folgende Struktur auszeichnet:



[0099] Auch Zubereitungen, die weitere UV-A-Filter enthalten, sind Gegenstand der Erfindung. Es können die für die UV-B-Kombination verwendeten Mengen eingesetzt werden.

[0100] Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung verdeutlichen, ohne sie einzuschränken. Die Zahlenwerte in den Beispielen bedeuten Gewichtsprozente, bezogen auf das Gesamtgewicht der jeweiligen Zubereitung.

Beispiele:

[0101]

	1	2	3	4	5	6
	W/O	W/O	W/O	O/W	O/W	O/W
5 amphiphiles Titandioxid (Eusolex T2000)	2	4	6	3	5	2
10 amphiphiles Zinkoxid (Titandioxid T805)	5	4	4	2	2	4
15 nicht-amphiphiles Titandioxid (Spperse® TN)	5	2				2
20 nicht-amphiphiles Titandioxid (UV Titan M160)	2					
25 nicht-amphiphiles Titandioxid (Tioveil TG)			2			
30 Boritid	1	0.5				
35 Natrium Maisstärke n-Octenylsuccinat	0.5					
40 Hydroxystearylhydroxystearat (Elfacos C26)	2	2				
45 C ₂₀ -40 Alkylstearat (Kesterwachs K82)	1	1				
50 C ₁₆ -38 Alkylhydroxystearoylstearat (Kesterwachs K80P)	2	3				
55 Behenoxy Dimethicon (Abil Wax 2440)	5					
60 Polyisobuten (Rewopal PIB 1000)	5	5				
65 Caprylic/Capric Triglycerid	5	5	15	20	20	
70 Octyldodecanol	5	5	15	15	15	
75 Mineralöl	10		10			20
80 Butylen Glycol Capryl/Caprat	10	10	10	20	7	
85 C ₁₂₋₁₅ Alkybenzoat	10	10	10	5	15	
90 Dimethicon	2	3				
95 Dicaprylyl Ether (Cetiol OÖ)			5			

	1	2	3	4	5	6
	W/O	W/O	W/O	W/O	W/O	W/O
5 Hydriertes Polyisobuten (Polysynlan)	2					
10 Methylbenzyliden Camphor	3					
15 Octyltriazon	1					
20 Dibenzoylmethan	2					
25 Diocetyl Butamido Triazon (UVASORB HEB)	2					
30 Konservierung	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
35 Glycerin	5	10	3	5	5	5
40 Biosaccharid Gel (Fucogel 1000)			5			
Hyaluronsäure					0,5	
NaCl	1		1			
MgSO₄		0,5				
Phenylbenzimidazol Sulfonsäure	1					
Carbomer (Carbopol 981)			0,1			
Xanthan Gum			0,3			
Cellulose Gum (Natrosol Plus 330 CS)		0,1				
NaOH 45%ige wässrige Lösung	0,3		0,1	0,7		
EDTA-Lösung	1			1		
Wasser	ad	ad	ad	ad	ad	ad
	100	100	100	100	100	100

Patentansprüche

45 1. **Pickering-Emulsionen, welche feindisperse Systeme vom Typ Wasser-in-Öl oder Öl-in-Wasser darstellen, enthal-**

50 **tend**

(1) eine Öphase,
(2) eine Wasserphase,
(3) mindestens einen Typ mikrofeiner Partikel, die

55 a) eine mittlere Partikelgröße von weniger als 200 nm haben, die
b) sowohl hydrophile als auch lipophile Eigenschaften zeigen, welche also amphiphilen Charakter besit-
zen und sowohl in Wasser als auch in Öl dispergierbar sind und die
c) gegebenenfalls oberflächlich beschichtet sind,

(4) mindestens einen Typ nicht-amphiphiler Metallocidpigmente und

(5) höchstens 0,5 Gew.-% eines oder mehrerer Emulgatoren.

2. Pickering-Emulsionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie emulgatorfrei sind.

5 3. Pickering-Emulsionen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt der amphiphilen Partikel zwischen 0,1 Gew.-% und 30 Gew.-% ist, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

10 4. Pickering-Emulsionen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Partikel-durchmesser der amphiphilen Partikel zwischen 5 nm und 100 nm liegt.

15 5. Pickering-Emulsionen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die amphiphilen Partikel gewählt werden aus der Gruppe bestehend aus amphiphilen Metalloxiden, Bornitrid, mikrofeinen Polymerpartikeln und modifizierten Polysacchariden, wobei die Partikel sowohl einzeln als auch im Gemisch vorliegen können.

20 6. Pickering-Emulsionen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die amphiphilen Partikel überflächlich wasserabweisend behandelt sind, wobei der amphiphile Charakter der Partikel gebildet wird bzw. erhalten bleibt.

25 7. Pickering-Emulsionen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtmenge an nicht-amphiphilen Pigmenten in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen kleiner als 20 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,5 und 10 Gew.-% gewählt wird, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

30 8. Pickering-Emulsionen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das oder die nicht-amphiphilen Pigmente gewählt werden aus der Gruppe der hydrophoben bzw. hydrophob beschichteten Metalloxide, insbesondere aus der Gruppe der hydrophoben bzw. hydrophob beschichteten Titandioxide.

35 9. Pickering-Emulsionen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das oder die nicht-amphiphilen Pigmente gewählt werden aus der Gruppe der hydrophilen bzw. hydrophil beschichteten Metalloxide, insbesondere aus der Gruppe der hydrophilen bzw. hydrophil beschichteten Titandioxide.

10 10. Lichtschutzzubereitungen auf Basis von Pickering-Emulsionen nach einem der vorhergehenden Ansprüche.

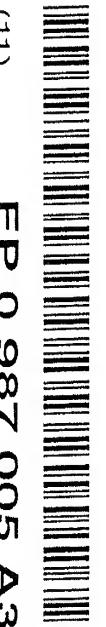
35 11. Verwendung von mindestens einem Typ nicht-amphiphiler Metalloxidpigmente zur Erhöhung der UV-Schutzleistung kosmetischer oder dermatologischer Pickering-Emulsionen.

40

45

50

55



EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
31.10.2001 Patentblatt **2001/44**

(43) Veröffentlichungstag A2:
22.03.2000 Patentblatt **2000/12**

(21) Anmeldenummer: **99116873-3**

(22) Anmeldetag: **06.09.1999**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU

MC NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **18.09.1998 DE 19842732**

(71) Anmelder: **Beiersdorf Aktiengesellschaft**
20245 Hamburg (DE)

(72) Erfinder:

- **Gers-Barlag, Heinrich, Dr.**
- **25495 Kunnenfeld (DE)**
- **Müller, Anja**
- **23843 Rumpel (DE)**

(54) Emulgatorfreie feindisperse Systeme vom Typ Öl-in-Wasser und Wasser-in-Öl

(57) Pickering-Emulsionen, welche feindisperse Systeme vom Typ Wasser-in-Öl oder Öl-in-Wasser darstellen, enthaltend

- (1) eine Ölphase, die mindestens ein Wachs und/oder ein Ölverdickungsmittel enthält,
- (2) eine Wasserphase,
- (3) mindestens einen Typ mikrofeiner Partikel, die
 - a) eine mittlere Partikelgröße von weniger als 200 nm haben, die
 - b) sowohl hydrophile als auch lipophile Eigenschaften zeigen, welche also amphiphilen Charakter besitzen und

sowohl in Wasser als auch in Öl dispersierbar sind und die gegebenenfalls oberflächlich beschichtet sind,

- (4) mindestens einen Typ nicht-amphiphiler Metallocidpigmente und
- (5) höchstens 0,5 Gew.-% eines oder mehrerer Emulgatoren.



Europäisches Patentamt
EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 99 11 6873

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	EP 0 787 483 A (SARA LEE/DE) 6. August 1997 (1997-08-06) * Ansprüche 1, 6	1	A61K 7/00 A61K 7/48 A61K 7/42 A61K 9/10
A	EP 0 514 067 A (UNILEVER PLC;UNILEVER NV (NL)) 19. November 1992 (1992-11-19) * Ansprüche 1, 8	1	---
A	GB 2 113 116 A (BRISTOL MYERS CO) 3. August 1983 (1983-08-03) * Anspruch 1	1	---
A	US 5 788 952 A (SCHULZ SABINE ET AL) 4. August 1998 (1998-08-04) * Ansprüche 1-4	1	---

RECHERCHIERTE
SACHGEBiete (Int.Cl.7)
A61K

EPO FORM 1502.03.02 (P04C03)

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt		
Recherchenamt	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
BERLIN	12. September 2001	Beyss, E
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE:		
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		
A : technologischer Hintergrund		
O : rechtsschriftliche Offenbarung		
P : Zwischenarbeit		
E : älteres Patentdokument, das jedoch erst an oder nach dem Anmelldatum veröffentlicht worden ist		
D : in der Anmeldung angeführtes Dokument		
L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument		
& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 11 6873

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Orientierung und erfolgen ohne Gewähr.

12-09-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung		
EP 0514067	A	19-11-1992	AT AU	157245 T 652047 B	15-09-1997 11-08-1994
			AU	159092 A	12-11-1992
			BR	9201698 A	15-12-1992
			CA	2067888 A, C	08-11-1992
			DE	69221756 D	02-10-1997
			DE	69221766 T	29-01-1998
			ES	2106828 T	16-11-1997
			JP	2004093 C	20-12-1995
			JP	5124946 A	21-05-1993
			JP	7037376 B	26-04-1995
			US	5244665 A	14-09-1993
			ZA	9203312 A	08-11-1993
GB 2113116	A	03-08-1983	AU	546731 B	19-09-1985
			AU	9185882 A	11-08-1983
			BE	895610 A	14-07-1983
			BR	8300095 A	20-09-1983
			CA	1198369 A	24-12-1985
			CH	655002 A	27-03-1986
			DE	3301123 A	28-07-1983
			ES	518819 D	01-02-1984
			ES	8402170 A	16-04-1984
			FR	2519999 A	22-07-1983
			GR	77187 A	11-09-1984
			JP	1797575 C	28-10-1993
			JP	5007062 B	28-01-1993
			JP	58137440 A	15-08-1983
			MX	158030 A	29-12-1988
			NL	8300106 A	01-08-1983
			NZ	202870 A	08-10-1986
			SE	459318 B	26-06-1989
			ZA	8209543 A	26-10-1983
US 5788952	A	04-08-1998	DE	4303983 A	18-08-1994
			AT	150961 T	15-04-1997
			AT	167392 A	15-07-1998
			WO	941779 A	18-08-1994
			DE	59402307 D	07-05-1997
			DE	59406277 D	23-07-1998
			WO	9417780 A	18-08-1994
			EP	0610926 A	17-08-1994

EPO FORM P0451

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang: siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr. 12/82

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHEBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR. EP 99 11 6873**

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am

12-09-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(Ker) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5788952 A	EP 0683661 A EP 0683662 A ES 2101503 T ES 2118381 T JP 8506327 T JP 8506574 T US 5725844 A	29-11-1995 29-11-1995 01-07-1997 16-09-1998 09-07-1996 16-07-1996 10-03-1998	

EPO FORM 21451

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr. 12/82